

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08G 8/28

B41M 5/155



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97119877.2

[43]公开日 1998 年 12 月 2 日

[11] 公开号 CN 1200378A

[22]申请日 97.12.31

[71]申请人 刘宗来

地址 453002河南省新乡市红旗区工人北街甲区
8 巷 1 号

[72]发明人 刘宗来 王长莲 郭春萱
张 伟 卫 飞

[74]专利代理机构 河南省科学院专利事务所

代理人 田小伍

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 改性酚醛树脂与羧酸金属盐接枝共聚物

[57]摘要

改性酚醛树脂与羧酸金属盐接枝共聚物, 属显色剂领域。它由下列步骤制成①熔融对取代苯酚、有机羧酸、金属氧化物、催化剂混合物; ②上述混合物与醛类反应回流; ③上述反应混合物中加入有机羧酸盐反应; ④反应产物脱水。本发明产品制得显色剂显色速度快, 显色值高。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1、改性酚醛树脂与羧酸金属盐接枝共聚物，本发明特征在于，该共聚物经如下步骤制成：①熔融对取代苯酚、有机羧酸、金属氧化物、催化剂的混合物；②上述混合物在90—110℃间与醛类反应回流1—6小时；③上述反应混合物中加入有机羧酸盐在80—120℃反应10—120分钟；④产物在0.02—0.06MP.真空度、110—130℃温度下脱水；反应物中羧酸与对取代苯酚摩尔比为0.05—1.55 : 1.0，醛与对取代苯酚摩尔比为0.06—1.22 : 1.0，金属氧化物与羧酸摩尔比为0.02—1.30 : 1.0，金属有机羧酸盐与对取代苯酚摩尔比0.01—1.10 : 1.0。

2、如权利要求1所述的共聚物，其特征在于，制备过程中反应物摩尔比为：羧酸：对取代苯酚=0.1—0.6 : 1.0，甲醛：对取代苯酚=0.1—1.0 : 1.0，金属氧化物：羧酸=0.2—0.8 : 1.0，金属有机羧酸盐：对取代苯酚=0.05—1.0 : 1.0，反应于N₂等惰性气氛保护下进行。

3、如权利要求1或2所述的聚合物，其特征在于，制备中所用对取代苯酚包括烷基苯酚、芳基苯酚、芳烷基苯酚或其混合物，如对甲基苯酚、对乙基苯酚、对丙基苯酚、对丁基苯酚、对叔丁基苯酚、对戊基苯酚、对己基苯酚、对庚基苯酚、对辛基苯酚、对特辛基苯酚、对壬基苯酚、对癸基苯酚、对十二烷基苯酚、对氯苯酚、对溴苯酚、对苯基苯酚、对苯烷基苯酚等。

4、如权利要求1或2所述的聚合物，其特征在于，制备中所用醛类包括甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、苯醛等，最常用的是甲醛重量百分比在37%和50%的甲醛水溶液。

5、如权利要求1或2所述的聚合物，其特征在于，制备中所用羧酸包括烷基羧酸、环烷基羧酸、卤代羧酸、芳基羧酸、苯烷基取代酸、苯氧基取代酸等。

6、如权利要求1或2所述的聚合物，其特征在于，制备中所用的金属氧化物包括Mg、Ca、Cu、Cd、Al、Zn、Cr、In、Sn、Co、Ni、Ti、Ba等金属的氧化物。

7、如权利要求1或2所述的聚合物，其特征在于，制备中所用金属有机羧酸盐包括用本发明中的有机羧酸和本发明中的金属氧化物形成的金属有机羧酸盐，最好是锌盐。

8、如权利要求1或2所述的聚合物，其特征在于，制备中所用催化剂为一般酸性或碱性催化剂。

改性酚醛树脂与羧酸金属盐接枝共聚物

本发明属有机显色剂领域，特别涉及一种改性酚醛树脂与羧酸金属盐接枝共聚物。这种呈线性结构的树脂以及用该树脂制成的乳化液，主要用作无碳复写纸显色剂。

以往专利中，欧洲专利EP066519A₂、美国专利US4604436及日本专利平4-118280等，均阐述了改性酚醛树脂制备方法，但该树脂用作显色剂时，其显色速度，显色强度都不够理想。日本三井东亚化学株式会社申请的中国专利CN1040543A，虽然提出了水杨酸共聚物及其金属盐制备方法，但因其工艺过程复杂，费工费时，产品成本高，而影响其工业化成熟程度，难以被无碳复写纸生产厂家接受。

本发明的目的在于提供一种新的有机显色剂——改性酚醛树脂与羧酸金属盐的接枝共聚物，该共聚物制成的显示剂显色速度快，显色值高。

为达上述目的，本发明采用如下技术方案：改性酚醛树脂与羧酸金属盐接枝共聚物，该共聚物经如下步骤制成：①熔融对取代苯酚、有机羧酸、金属氧化物、催化剂的混合物；②上述混合物在90—110℃间与醛类反应回流1—6小时；③上述反应混合物中加入有机羧酸盐在80—120℃反应10—120分钟；④产物在0.02—0.06 MP.真空度、110—130℃温度下脱水；反应物中羧酸与对取代苯酚摩尔比为0.05—1.55 : 1.0，醛与对取代苯酚摩尔比为0.06—1.22 : 1.0，金属氧化物与羧酸摩尔比为0.02—1.30 : 1.0，金属有机羧酸盐与对取代苯酚摩尔比0.01—1.10 : 1.0。

制备过程中反应物摩尔比为：苯酚=0.1—1.0 : 1.0，金属氧化物：羧酸=0.2—0.8 : 1.0，金属有机羧酸盐：对取代苯酚=0.05—1.0 : 1.0，反应于N₂等惰性气氛保护下进行。

制备中所用对取代苯酚包括烷基苯酚、芳基苯酚、芳烷基苯酚或其混合物，如对甲基苯酚、对乙基苯酚、对丙基苯酚、对丁基苯酚、对叔丁基苯酚、对戊基苯酚、对己基苯酚、对庚基苯酚、对辛基苯酚、对特辛基苯酚、对壬基苯酚、对

癸基苯酚、对十二烷基苯酚、对氯苯酚、对溴苯酚、对苯基苯酚、对苯烷基苯酚等。

制备中所用醛类包括甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、苯醛等，最常用的是甲醛重量百分比在37%和50%的甲醛水溶液。

制备中所用羧酸包括烷基羧酸、环烷基羧酸、卤代羧酸、芳基羧酸、苯烷基取代酸、苯氧基取代酸等。

制备中所用的金属氧化物包括Mg、Ca、Cu、Cd、Al、Zn、Cr、In、Sn、Co、Ni、Ti、Ba等金属的氧化物。

制备中所用金属有机羧酸盐包括用本发明中的有机羧酸和本发明中的金属氧化物形成的金属有机羧酸盐，最好是锌盐。

制备中所用催化剂为一般酸性或碱性催化剂。

把本发明树脂作成CF涂层与目前国际市场上仅有的美国一家公司的树脂作成的CF涂层(对照品1)和台湾一家公司的树脂作成的CF涂层(对照品2)进行对比测其显色效果，CB用江西立达特种纸业有限公司产品。显色值测定用北京康光仪表有限公司产SC-80型色彩色差仪测定。结果见下表：

表1，纯树脂型CF配方显色值，RH50%，19.5℃

样品 \ 显色值	$\Delta E_{10\%}$	ΔE_{1min}	ΔE_{5min}	ΔE_{24h}
本发明	82.33	84.18	85.19	87.88
对照品1	79.75	80.48	81.03	82.35
对照品2	76.82	76.98	77.38	78.15

表2，树脂+白土混合型CF配方显色值，RH50%，19.5℃

样品 \ 显色值	ΔE_{10S}	ΔE_{1min}	ΔE_{5min}	ΔE_{24h}
本发明	82.83	84.19	85.12	85.87
对照品1	82.50	83.25	83.87	84.15
对照品2	76.71	77.54	78.25	78.65

表3, 纯树脂CF配方光老化后显色值RH43%, 19℃, 光老化条件: 40W紫外灯, 4h。

样品 \ 显色值	ΔE_{10s}	ΔE_{1min}	ΔE_{5min}
本发明	71.87	73.54	76.24
对照品1	70.87	73.18	73.51
对照品2	62.50	65.91	66.61

表4, 纯树脂型CF配方热老化后显色值, RH43%, 19℃, 热老化条件: 65℃, 4h

样品 \ 显色值	ΔE_{10s}	ΔE_{1min}	ΔE_{5min}
本发明	73.18	82.08	84.08
对照品1	72.37	80.36	81.55
对照品2	72.69	73.96	74.30

表5, 纯树脂CF配方字迹显色后光老化, RH43%, 19℃, 光老化条件: 40W紫外灯, 4h

样 品	光老化前 ΔE	光老化后 ΔE
本发明	85.02	79.25
对照品1	81.03	71.59
对照品2	77.33	64.16

表6, 纯树脂CF涂层白度及光老化对白度的影响, 光老化条件: 40W紫灯外, 4h

样 品	原纸白度	涂层白度	光老化后白度
本发明	91.6	88.1	78.5
对照品1	91.6	88.4	77.1
对照品2	91.6	88.1	76.5

注: CF—显色剂层, CB—微胶囊层, RH—湿度, ΔE —显色值, ΔE_{10s} 、 ΔE_{1min} 、 ΔE_{5min} 、 ΔE_{24h} 分别为显色后10秒、1分钟、5分钟、24小时时显色值。

由表1、表2可以看出, 本发明产品CF配方显色值明显高于对照品1和对照品2; 且随显色后时间延长, 显色值增大幅度较对照品1和对照品2大。

从表3、表4可看出，光老化、热老化后本发明产品的CF配方显色值高于对照品1和对照品2，且具有较好的显色性。

表5表明，光老化前后，本发明产品CF配方显色值变化远小于对照品1和对照品2。

表6说明，光老化对本发明产品CF配方白度的影响低于对对照品1和对照品2白度的影响。

下面通过实施例对本发明作进一步说明。

实施例1，向反应釜加入对甲基苯酚700Kg，水杨酸200kg，氧化锌50kg，甲基苯磺酸2.5kg，升温熔融。物料全熔后，加入甲醛100kg，釜温保持在90℃，回流反应6小时。再加入有机羧酸盐100kg，反应2小时，然后在真空度0.06MPa下脱水，脱水温度维持在110℃，脱水完成后出料，冷却、粉碎得本发明产品。

实施例2，向反应釜加入对丁基苯酚700Kg，水杨酸130kg，氧化锌30kg，己基苯磺酸2.0kg，升温熔融。物料全熔后，加入甲醛90kg，釜温保持在100℃，回流反应4小时，再加入有机羧酸盐80kg，反应1小时，然后在真空度0.04MPa下脱水，脱水温度维持在120℃，脱水完成后出料，冷却、粉碎得本发明产品。

实施例3，向反应釜加入对苯基苯酚700Kg，水杨酸40kg，氧化锌25kg，十二烷基苯磺酸1.5kg，升温熔融。物料全熔后，加入甲醛50kg，釜温保持在110℃，回流反应2小时，再加入有机羧酸盐30kg，反应30分钟，然后在真空度0.02MPa下脱水，脱水温度维持在130℃，脱水完成后出料，冷却、粉碎得本发明产品。

实施例4，向反应釜加入对氯苯酚700Kg，水杨酸25kg，氧化锌1.5kg，十一烷基苯磺酸1.0kg，升温熔融。物料全熔后，加入甲醛30kg，釜温保持在100℃，回流反应2小时，再加入有机羧酸盐5kg，反应10分钟，然后在真空度0.02MPa下脱水，脱水温度维持在130℃，脱水完成后出料，冷却、粉碎得本发明产品。